

MODELAGEM TERMODINÂMICA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DOS ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS LEVES

THERMODYNAMIC MODELING OF SOLVENT EXTRACTION OF LIGHT RARE EARTHS ELEMENTS

Luciana Amaral Seruff

Bolsista Capacitação Institucional, Engenharia Química, UERJ

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e validar uma metodologia para o modelamento termodinâmico da extração de elementos de terras-raras leves (La, Pr e Nd) em meio clorídrico com o extratante 2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil (P507). Foram determinados os coeficientes estequiométricos das espécies envolvidas nas reações de extração assim como as constantes de equilíbrio de extração. Estes parâmetros foram usados no modelo matemático constituído pelas expressões da constante de equilíbrio dos processos químicos envolvidos, equações de balanço de massa e de carga, além da equação de Samson. Este modelo serviu para calcular a composição de equilíbrio do sistema para extrações realizadas em diversas condições de pH e concentração de extratante. A partir dos resultados obtidos, considerou-se que a modelagem termodinâmica desenvolvida conseguiu representar satisfatoriamente o processo de extração por solvente dos elementos de terras raras pelo extratante P507.

Palavras chave: terras-raras, extração por solvente, modelagem termodinâmica, equação de Samson.

Abstract

This study aimed to develop and validate a methodology for the thermodynamic modeling of extraction of light rare earth elements (La, Pr and Nd) in hydrochloric acid medium with extractant 2-ethylhexyl phosphonic mono-2-ethylhexyl ester (P507). The stoichiometric coefficients of the species involved in the extraction reactions as well as the extraction equilibrium constants were determined. These parameters were used in the mathematical model comprises the expression of the equilibrium constant of the chemical processes involved, mass balance and charge balance equations, in addition to Samson equation. This model was used to calculate the equilibrium composition of the system for extractions performed in different conditions of pH and concentration of extractant. From the results, it was considered that the developed thermodynamic modeling could satisfactorily represent the process of solvent extraction of rare earth elements by P507 extractant.

Key words: rare earths, solvent extraction, thermodynamic modeling, Samson equation.

1. Introdução

A modelagem matemática é a área do conhecimento que estuda a simulação de sistemas reais com o intuito de prever o comportamento dos mesmos. Ela é a tentativa de se descrever matematicamente um determinado fenômeno. Os modelos matemáticos se subsidiam, das leis da física ou de dados experimentais. Os modelos que se auxiliam das leis físicas são conhecidos como modelos rigorosos e os que se amparam em dados experimentais são conhecidos como modelos não rigorosos.

Alguns pesquisadores têm desenvolvido modelos com uma abordagem não rigorosa, para descrever o processo de extração por solventes dos elementos de terras-raras (ETRs) (Anitha e Singh 2008; Thakur et al., 1993). Os parâmetros destes modelos são obtidos a partir do ajuste destes aos dados experimentais nas condições de equilíbrio. Embora estes modelos de caixa-preta tenham vantagens em termos de simplicidade e aplicação conveniente, eles podem ter limitações para descrever o comportamento dos sistemas fora do intervalo de dados experimentais usados para ajustar os parâmetros do modelo.

Modelos que descrevem o processo de extração dos ETRs usando a abordagem rigorosa também têm sido desenvolvidos (Ryu et al., 2013; Yun et al., 2016). O modelo matemático rigoroso consiste em um sistema de equações e estas são as expressões matemáticas das constantes de equilíbrio das reações químicas envolvidas, além das equações de balanço de massa e de carga do sistema químico.

A importância de um modelo matemático termodinâmico reside na sua capacidade de reproduzir uma situação real para ajudar a evitar ou reduzir a necessidade de gastos excessivos em experimentos, permitindo economia de energia, tempo e dinheiro.

2. Objetivos

Desenvolver e validar uma metodologia para o modelamento termodinâmico da extração de elementos de terras-raras leves (La, Pr e Nd) em meio clorídrico com o extratante 2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil (P507) com base em equações de balanço de massa, carga e as expressões das constantes de equilíbrio.

3. Material e Métodos

Os licores individuais de cada ETR foram preparados a partir da solubilização dos óxidos de ETRs com ácido clorídrico. A concentração de cada solução sintética preparada era: 20 g/L, 5 g/L e 15 g/L de La_2O_3 , Pr_6O_{11} e Nd_2O_3 . O extratante orgânico usado foi o ácido organofosforado P507, diluído com isoparafina.

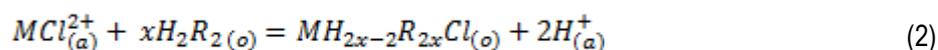
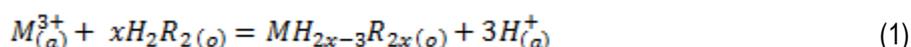
Três ensaios de extração individual dos ETRs foram realizados nas seguintes condições:

- 1) Variando a concentração do extratante, para determinar o coeficiente estequiométrico do extratante;
- 2) Variando o pH de equilíbrio, para determinar as constantes de equilíbrio de extração;
- 3) Variando a concentração inicial de extratante e pH, para testar a validade do modelo.

Em cada extração, a solução aquosa e o extratante foram contatados em um béquer e misturados por um misturador magnético. O refinado foi recolhido os ETRs quantificados. As análises quantitativas de Pr, Nd foram feitas por espectrometria no UV-VIS e as de La por titulação complexométrica com EDTA usando xileno laranja como indicador. A concentração de cloretos, tanto nas alimentações quanto nos refinados, foi determinada por titulação potenciométrica com AgNO₃. Também foi feito o acompanhamento do pH do refinado. O pH das soluções aquosas foi ajustado antes e durante o processo de extração com ácido clorídrico PA.

Um estudo preliminar de especiação do ETR no meio aquoso clorídrico foi realizado e se determinou a concentração de cada espécie de ETR em função da concentração do íon cloreto. As constantes de equilíbrio das possíveis reações de complexação entre o cloreto e o ETR foram obtidas com o auxílio do *software* HSC Chemistry. A análise da composição das espécies de terras-raras mostrou que, na faixa de trabalho de pH de equilíbrio (entre 0,5 e 2,0) e concentração de cloretos (entre 0,05 e 0,5 mol/L), predominam as espécies M³⁺ e MCl²⁺.

Considerando que M³⁺ e MCl²⁺ são as espécies predominantes em fase aquosa, as equações da reação de extração dessas duas espécies são dadas pelas equações (1) e (2).



Nas equações (1) e (2), H₂R₂ representa o dímero do extratante. O valor do coeficiente estequiométrico do extratante foi considerado igual nas duas equações. A equação (3) foi utilizada para a determinação do coeficiente estequiométrico do extratante e das constantes de equilíbrio, K_{1ex} e K_{2ex}, das reações de extração de M³⁺ e MCl²⁺, respectivamente.

$$\log D - 3pH = x \log[H_2R_2] + \log \alpha \quad (3)$$

A equação (3) foi deduzida a partir das expressões das constantes de equilíbrio das equações (1) e (2). Nesta equação, D é a razão entre a concentração do ETR na fase orgânica e na fase aquosa após a extração e α é expresso pela equação (4), que leva em consideração os coeficientes de atividade (γ_i) dos íons presentes em fase aquosa.

$$\alpha = \gamma_{MCl^{2+}} \left(\frac{K_{1ex} \gamma_{M^{3+}} + K_{2ex} K_{1Cl} [Cl^-] \gamma_{M^{3+}} \gamma_{Cl^-} [H^+] \gamma_{H^+}}{\gamma_{MCl^{2+}} + K_{1Cl} [Cl^-] \gamma_{M^{3+}} \gamma_{Cl^-}} \right) \quad (4)$$

Na equação (4) K_{1Cl} é a constante de equilíbrio da reação de formação do complexo MCl²⁺. O cálculo do coeficiente de atividade dos íons presentes na fase aquosa foi realizado a partir da equação de Samson et al. (1999), representada pela equação (5). Esta é válida para valores de força iônica de até 1500 mmol/L.

$$\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + (3 \times 10^{-10})B\sqrt{I}} + \frac{((-4,17 \times 10^{-15})I + 0,2)Az_i^2I}{\sqrt{1000}} \quad (5)$$

Na equação (5), I é a força iônica da solução, z_i é o número de valência da espécie iônica i e A e B são constantes dependentes da temperatura.

Nos experimentos de extração, onde se variou a concentração do extratante, obtiveram-se analiticamente as concentrações de equilíbrio das espécies presentes nos refinados de cada ponto experimental. A partir destes dados experimentais, em conjunto com as equações de balanço de massa, balanço de carga e do modelo de Samson, foi possível calcular, por meio de um cálculo numérico, as concentrações e coeficientes de atividade de todas as espécies do sistema.

Conhecendo-se esses valores, construiu-se um gráfico de $\log D - 3\text{pH} - \log a$ vs $\log[H_2R_2]$ e ajustou-se a este gráfico uma reta com um coeficiente angular igual a x . A concentração de equilíbrio do extratante foi calculada a partir da equação (6).

$$[H_2R_2] = [H_2R_2]_i - x[MH_{2x-3}R_{2x} + MH_{2x-2}R_{2x}Cl] \quad (6)$$

Na equação (6), $[H_2R_2]$ é a concentração inicial do dímero do extratante. O valor de $[H_2R_2]$ para cada ponto experimental foi inicialmente calculado fazendo $x = 0$. Substituindo os valores de $[H_2R_2]$ na equação (3), construiu-se um gráfico de $\log D - 3\text{pH} - \log a$ vs $\log[H_2R_2]$ para $x = 0$. Igualmente foram construídos gráficos para x variando entre 0 e 3. Quando o valor do x empregado para calcular o valor de $[H_2R_2]$ coincidiu com o valor do coeficiente angular da reta dada pela equação (3), este valor de x foi considerado o coeficiente estequiométrico do extratante na reação de extração.

A partir das concentrações obtidas analiticamente nos testes de extração onde se variou o pH, foi possível construir um gráfico de $\log D - x\log[H_2R_2] - \log a$ vs pH. Com isto, os valores de $K_{1\text{ex}}$ e $K_{2\text{ex}}$ podem ser calculados ao se resolver, por meio de cálculos numéricos, um sistema de equações composto pelas equações das retas obtidas pelos gráficos $\log D - 3\text{pH} - \log a$ vs $\log[H_2R_2]$ e $\log D - x\log[H_2R_2] - \log a$ vs pH. Com os valores obtidos de x , $K_{1\text{ex}}$ e $K_{2\text{ex}}$ para cada ETR, tornou-se possível calcular as composições de equilíbrio na fase aquosa e na fase orgânica do processo de extração por solvente.

Numa etapa posterior se realizaram ensaios de extração individual de cada ETR para validação do modelo. Nestes ensaios variaram-se as condições iniciais da extração: pH inicial e concentração de extratante. Nestes testes as concentrações de equilíbrio das espécies envolvidas foram determinadas analiticamente e a partir da modelagem matemática termodinâmica. O modelo matemático consiste em um sistema de equações composto pelas equações das expressões da constante de equilíbrio dos processos químicos envolvidos, as equações de balanços de massa e de balanço de carga. O cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas em fase aquosa foi realizado a partir da equação de Samson. As atividades das espécies na fase orgânica foram

consideradas iguais às suas respectivas concentrações. No modelo matemático foram usadas, as constantes de equilíbrio das reações de extração e os coeficientes estequiométricos, anteriormente determinados. Por fim, os resultados experimentais e modelados foram comparados.

4. Resultados e Discussão

Como pode constatar-se pelos valores dos coeficientes angulares das retas apresentadas na Figura 1, o coeficiente estequiométrico do H_2R_2 na extração do La e do Pr são iguais a 3,0. Já para o Nd, obteve-se um coeficiente estequiométrico do H_2R_2 igual a 2,0. Para todos os ETRs, o coeficiente angular das retas de pH, apresentadas na Figura 2, ficou próximo a 3, como esperado (ver equação 3).

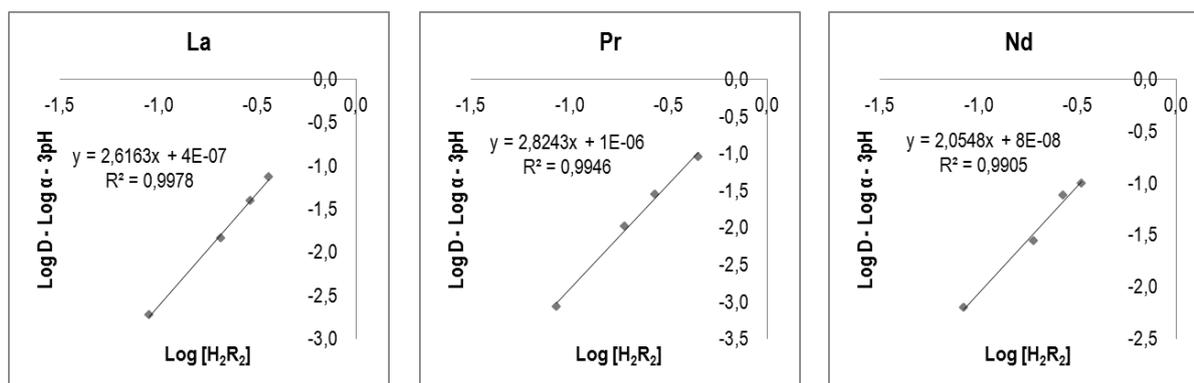


Figura 1. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de La, Pr e Nd com variação do extratante.

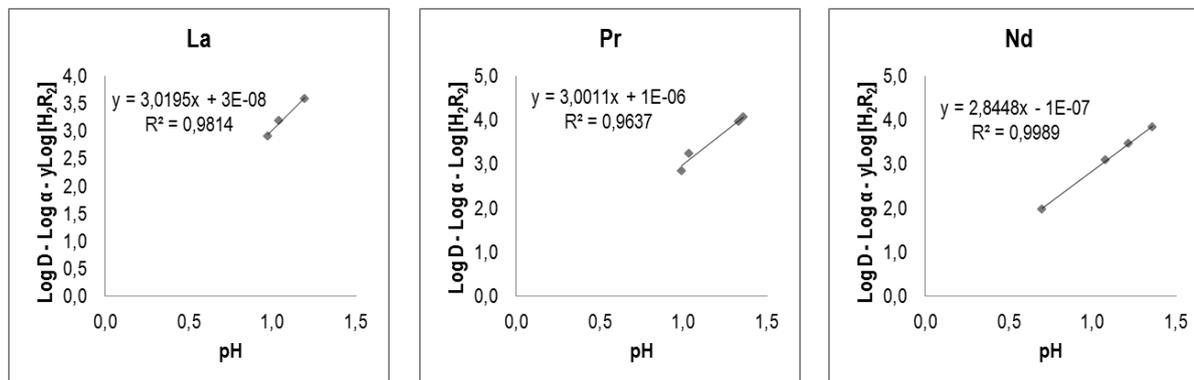


Figura 2. Gráficos obtidos nos ensaios de extração de La, Pr e Nd com variação do pH.

A constante de equilíbrio da reação de extração de La^{3+} foi $2,12 \times 10^{-4}$ enquanto que a do $LaCl_2^{2+}$ foi $2,51 \times 10^{-3}$. As constantes de extração do Pr^{3+} e do $PrCl_2^{2+}$ foram $7,41 \times 10^{-3}$ e $1,64 \times 10^{-1}$, respectivamente. No caso do neodímio as constantes de extração de Nd^{3+} e do $NdCl_2^{2+}$, foram $7,73 \times 10^{-4}$ e $4,13 \times 10^{-2}$, respectivamente.

Os dados referentes ao teste de extração onde se variou a concentração de extratante e pH foram comparados a partir da construção de um gráfico D_{exp} vs D_{mod} , sendo este gráfico ajustado por uma reta. Quanto mais próximo a 1 for o coeficiente angular desta reta, maior é a concordância entre dados experimentais e modelados. O gráfico D_{exp} vs D_{mod} do La apresentou um valor de coeficiente angular igual a 1,34 enquanto que o do Pr apresentou 1,09 e o do Nd 1,18, como pode ser visto na Figura 3.

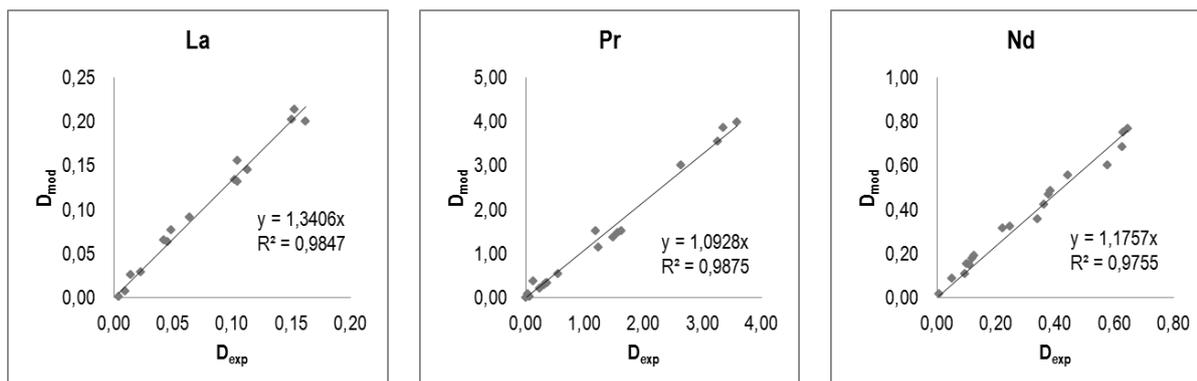


Figura 3. Retas de comparação entre D_{mod} e D_{exp} para o La, Pr e Nd.

5. Conclusão

Neste trabalho foi possível obter, a partir de ensaios de extração por solvente, os valores dos coeficientes estequiométricos e das constantes de equilíbrio das reações de extração de La, Nd e Pr com o extratante P507. A partir destes parâmetros foi possível construir um modelo matemático que permite a determinação das concentrações das espécies em equilíbrio. Também foram realizados ensaios de extração a partir dos quais foi possível testar e constatar a validade do modelo para calcular as concentrações das espécies no equilíbrio.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Ysrael Vera pela orientação, ao CETEM por ter me proporcionado a oportunidade de participar deste projeto e ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

ANITHA, M.; KOTEKAR, M.K.; SINGH D.K.; VIJAYALAKSHMI, R.; SINGH, H. Solvent extraction studies on rare earths from chloride medium with organophosphorous extractant dinonyl phenyl phosphoric acid. **Hydrometallurgy**, v. 146, p. 128–132, 2014.

RYU, K. H; LEE, C.; LEE, G. G.; JO, S.; SU WHAN SUNG. Modeling and simulation of solvent extraction processes for purifying rare earth metals with PC88A. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30(10), p. 1946–1953, 2013.

SAMSON, E.; LEMAIRE, G.; MARCHAND, J.; BEAUDOIN, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. **Computational Materials Science** v. 15, p. 285–294, 1999.

THAKUR, N. V.; JAYAWANT, D. V.; IYER N.S.; KOPPIKER, K. S. Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC 88A. **Hydrometallurgy**, v. 34, p. 99–108, 1993.

YUN, C. Y.; LEE, C.; LEE, G.; JO, S.; SUNG, S. W. Modeling and simulation of multicomponent solvent extraction processes to purify rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 159, p. 40–45, 2016.